

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 AN 109:233638 CA
 ED Entered STN: 24 Dec 1988
 TI Manufacture of heat-resistant gibbsite-type aluminum hydroxide
 IN Iwase, Koji; Horiba, Kazuo; Murase, Akira; Kawai, Toshio
 PA Nippon Light Metal Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C01F007-02
 ICS C08K003-22
 CC 49-4 (Industrial Inorganic Chemicals)
 Section cross-reference(s): 37, 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63195114	A2	19880812	JP 1987-24247	19870204 <--
	JP 05013891	B4	19930223		
PRAI	JP 1987-24247		19870204		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 63195114	ICM	C01F007-02
	ICS	C08K003-22

AB The title material, useful as nonflammable filler for synthetic resins and rubbers, is prepared by hydrothermal reaction of gibbsite type $Al(OH)_3$ at 50-200°. Thus, an aqueous slurry of gibbsite-type $Al(OH)_3$ containing 0.26 weight% Na_2O was autoclaved at 50° for 1 h to give gibbsite containing 0.20 weight% Na_2O , and having decomposition temperature 233°, and resistance to solder of 260° 60 s, vs. 0.26 weight%, 227°, and 40 s for nontreated gibbsite.

ST gibbsite heat resistant; hydrothermal treatment gibbsite

IT Plastics

Rubber, synthetic

RL: PREP (Preparation)

(fillers for, preparation of heat-resistant gibbsite for)

IT Heat-resistant materials

(gibbsite, preparation of, for fillers for rubber and plastic)

IT 21645-51-2, Aluminum hydroxide, reactions

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(gibbsite, hydrothermal reaction of, for heat-resistant fillers for rubber and plastics)

IT 14762-49-3, Gibbsite

RL: PROC (Process)

(hydrothermal treatment of, for heat-resistant fillers for rubber and plastics)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-195114

⑬ Int.Cl.⁴C 01 F 7/02
C 08 K 3/22

識別記号

CAE
KAE

庁内整理番号

6939-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月12日

A-6845-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムの製造方法

⑯ 特 願 昭62-24247

⑰ 出 願 昭62(1987)2月4日

⑱ 発 明 者 岩 瀬 浩 司 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技
研内

⑲ 発 明 者 堀 場 一 雄 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技
研内

⑲ 発 明 者 村 瀬 晃 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技
研内

⑲ 発 明 者 川 合 利 雄 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技
研内

⑳ 出 願 人 日本軽金属株式会社 東京都港区三田3丁目13番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 中居 雄三

明細書

1. 発明の名称

耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ギブサイト型水酸化アルミニウムを50～200℃で水熱処理することを特徴とする耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムの製造方法、詳しくは合成樹脂、合成ゴムなどに難燃性を付与する充填剤として使用するのに好適な耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを容易かつ安価な方法で製造する方法に関する。

(従来の技術)

合成樹脂、合成ゴムなどに難燃性を付与するため、充填剤として水酸化アルミニウムを添加することはよく知られているところである。

この水酸化アルミニウムとしては、ギブサイト

型水酸化アルミニウムが使用されるが、このギブサイト型水酸化アルミニウムはアルミナ1モルに対して3モルの結晶水を有し、温度が約200℃を超えるとこの結晶水の解離、放出を開始するため、このギブサイト型水酸化アルミニウムを含む成型体を約200℃を超える過酷な温度条件で使用すると成型体表面の白化およびふくれなどの変形の問題が生じる。このような問題を解決するため、ギブサイト型水酸化アルミニウムを加熱処理して、その一部をペーサイト型水酸化アルミニウムに変換し、アルミナ1分子当りの結晶水の見かけのモル数が1.8～2.9の範囲になるような方法が提案された(特公昭57-42564)。

しかし、この方法によって得られた水酸化アルミニウムを使用すると上記白化、ふくれなどの問題は解決されるものの、その一部が光屈折率の大きいペーサイト型水酸化アルミニウムに変換されているため、得られる成型体自体が白化、不透明となり透明性が要求される電子材料用プリント基板などの用途には利用できないという問題があっ

た。このような問題を解決するため、 Na_2O 含量が0.1%以下のギブサイト型水酸化アルミニウムを充填剤として使用することが提案されている(特開昭59-204632)。

(発明が解決しようとする問題点)

ギブサイト型水酸化アルミニウムの Na_2O 含量は、0.15%以上、通常0.2~0.4%程度であり(例えば、セラミックス第17巻(1982)、第10号第841~890頁参照)、 Na_2O 含量が0.1%以下というギブサイト型水酸化アルミニウムは、特開昭59-204632号公報第228頁下左欄第12行以降にも記載されているように極めて特殊なものであり、これを工業的に製造するためにはバイヤー法における析出を極めてゆっくりと行わなければならない。しかし、この方法のように析出をゆっくりと行くと、当然のことながら生産性が低下してコストアップになり、安価な充填剤としての水酸化アルミニウムの特徴が失われてしまうという問題があった。また、耐熱性向上の効果も不十分であった。

水酸化アルミニウムには、その製造方法並びに条件、および Na_2O 含量などの性状などには特に制限はなく、天然または市販のギブサイト型水酸化アルミニウムをそのまま使用することができる。また、原料ギブサイト型水酸化アルミニウムの粒子径にも特に制限はなく、一般に充填剤として用いられている0.5~60 μm 程度の範囲にあればよい。

本発明の方法は、上記原料ギブサイト型水酸化アルミニウムに50~200℃、好ましくは100~180℃の範囲で水熱処理を施すことによって実質的にペーマイト型水酸化アルミニウムを含まない耐熱性に優れたギブサイト型水酸化アルミニウムを製造するものである。本発明にいう「水熱処理」とは、水または水蒸気中で原料ギブサイト型水酸化アルミニウムを加熱することを意味するものである。水熱処理温度が50℃より低いと耐熱性向上効果が低く、目的とする耐熱性水酸化アルミニウムを得ることができない。一方、200℃を超えるとギブサイト構造からペーマイ

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、天然または通常の製造方法並びに条件下で製造されたギブサイト型水酸化アルミニウムをそのまま利用して、合成樹脂、合成ゴムなどの充填剤として使用したとき上記白化、ふくれ、また不透明化などの問題を生じることのない、耐熱性に優れ、また実質的にペーマイト型水酸化アルミニウムを含まない耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを製造する方法について鋭意検討の結果、ギブサイト型水酸化アルミニウムに特定の温度範囲内で水熱処理を施すと目的とする耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムが得られることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明はギブサイト型水酸化アルミニウムを50~200℃で水熱処理することの特徴とする耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムの製造方法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で出発原料として使用するギブサイト型

ト構造への変換が起こりやすくなり、不透明化の問題が生じて好ましくない。また、熱エネルギーの損失も増加して経済的に不利となる。

水熱処理の時間は、水熱処理温度によって変わるので一概に決めることはできない。例えば、上記温度範囲の高温側で水熱処理を実施する場合には短時間でもよいが、あまり長時間水熱処理を施すとギブサイト構造からペーマイト構造への変換が起こりやすくなって目的とする耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを得ることができない。一方、上記温度範囲の低温側で水熱処理を実施する場合には、水熱処理時間があまり短いと耐熱性向上効果が低く、目的とする耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを得ることができない。本発明の水熱処理によって、何故ギブサイト型水酸化アルミニウムの耐熱性が向上するかは明かではないが、この水熱処理によってギブサイト型水酸化アルミニウム結晶中の Na_2O が結晶外へ排出され、結晶間の結び付きがより安定化し、加熱時の熱分解温度が上昇すると考えられることから、一

般には、ギブサイト構造からペーサイト構造への変換が実質的に起こらない範囲において、原料ギブサイト型水酸化アルミニウム中の Na_2O 含量が0.2重量%まで水熱処理を行えばよい。従って、水熱処理時間は、 Na_2O 含量を目安にして、水熱処理温度との関連において適宜決定することができる。

本発明の水熱処理は、通常1回行えば十分であるが、必要に応じて複数回実施することができる。本発明の水熱処理に際しては、通常の工業容器が用いられるが、100℃以上で実施する場合には、設定温度の飽和蒸気圧に耐え得る圧力容器が必要である。なお、本発明の水熱処理は連続式でもバッチ式でもよい。

水酸化アルミニウムを水熱処理した後、ろ過、乾燥して製品とする。

本発明の方法によって製造された耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムは、その優れた耐熱性によって合成樹脂、合成ゴムなどに添加して、難燃性を付与する充填剤として使用することができる。

する。

実施例1

(実験番号1~10)

平均粒径が8 μm のギブサイト型水酸化アルミニウム(Na_2O 含量0.26重量%)を4 ℓ 内容積のオートクレープに水2.4 ℓ とともに仕込んで濃度400g/ ℓ のスラリーを調製した。このスラリーを第1表に示す条件で水熱処理して耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを製造した。この耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムは、ろ過し、110℃で乾燥した後、その耐熱性を下記試験法によって評価した。

(イ) 分解開始温度(℃)

島津熱分析装置(DTG-40、島津製作所製)を使用して熱重量分析を行った。昇温速度を10℃/分、空気流量50ml/分とし、試料重量が減少を開始する温度を分解開始温度と定義した。分解開始温度が高いほど耐熱性が優れていることを示す。

(ロ) 熱処理減量(%)

る。具体例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ふっ素樹脂などの熱可塑性樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、アルキッド樹脂などの熱硬化性樹脂、スチレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴム、天然ゴムを挙げることができる。

本発明の耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを配合した樹脂組成物においては、その成型加工時に発泡などが起こり難く、またこの樹脂組成物を成型加工して得られる成型体は、過酷な温度条件下で使用しても白化、ふくれなどの問題は生じ難く、またその優れた難燃性によって建材などの難燃性が要求される分野に使用することができる。また、上記成型体は、ペーサイト型水酸化アルミニウムを実質的に含まないので透明性が損なわれることがなく、このような性質が要求される分野で好適に使用することができる。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明

試料約1.0gを秤量ビンにとり、200℃に保った乾燥器中に2時間保持した。引続き、デシケーター中で放冷した後、試料重量を精秤し、熱処理で減少した試料重量の割合を%で示した。この熱処理減量は、試料の加熱による脱水量を示し、耐熱性を評価する特性値の一つである。熱処理減量が少ないほど脱水量が少なく、耐熱性の面から好ましい。

(ハ) 260℃ハンダ耐熱性(秒)

エポキシ樹脂に水酸化アルミニウム試料を加え、十分攪拌混合した後、注型枠に流し込み130℃で2時間加熱硬化させた。得られた成型体はJIS-C5034「電子部品のハンダ耐熱性試験方法」に従って、260 \pm 5℃に保ったハンダ槽に上記の成型体を所定時間(秒)浸漬した後、取り出し、成型体表面の白化、ふくれ、はがれなどの変化の有無を調べ、変化なしと判定した最大の浸漬時間を260℃ハンダ耐熱性(秒)と定義した。この260℃ハンダ耐熱性値が高いことは、耐熱性に優れていることを意味する。

また、得られた耐熱性水酸化アルミニウムはX線回折分析を行い、その構造を決定した。

なお、 Na_2O 含量は、耐熱性水酸化アルミニウム試料を酸分解し、原子吸光法によって測定した。

結果を第1表に示す。実験番号7～10は比較例である。実験番号7は水熱処理を施さなかった例であり、耐熱性向上効果はない。実験番号8、9は水熱処理を本発明の温度範囲外で行った例であり、低温すぎると耐熱性向上効果は低く、一方高温すぎるとベーマイト構造への変換が起こる。実験番号10は水熱処理の代わりに、単に加熱処理を行った例であり、耐熱性の向上はない。

実施例2

(実験番号11～14)

平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ のギブサイト型水酸化アルミニウム(Na_2O 含量 0.30 重量%)のスラリーを実施例1と同様にして調製し、このスラリーを第1表に示す条件下に水熱処理して耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを製造した。この耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムの耐熱性

を実施例1と同様にして評価した。

結果を第1表に示す。実験番号14は、水熱処理を施さなかった比較例であり、耐熱性の向上効果は認められない。

実施例3

(実験番号15～20)

平均粒径 $8\mu\text{m}$ のギブサイト型水酸化アルミニウム(Na_2O 含量 0.05 重量%)のスラリーを実施例1と同様にして調製し、このスラリーを第1表に示す条件下に水熱処理して耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを製造した。この耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムの耐熱性を実施例1と同様にして評価した。

結果を第1表に示す。実験番号19、20は比較例であり、実験番号19では水熱処理を施さなかった例であり、実験番号20は水熱処理の代わりに、単に加熱処理を行った例であり、いずれも耐熱性の向上は少ない。

(以下余白)

第1表

実験番号	処理条件	水酸化アルミニウムの構造	Na_2O 含量 (wt%)	分解開始温度 (°C)	熱処理減量 (wt%)	260°Cでの耐熱性 (秒)
1	50°C × 1時間	ギブサイト	0.20	233	1.20	60
2	80°C × 1時間	同上	0.20	236	1.16	70
3	110°C × 1時間	同上	0.18	240	1.02	80
4	140°C × 1時間	同上	0.16	241	0.98	80
5	170°C × 1時間	同上	0.12	242	0.86	90
6	(2回繰返し) 200°C × 0.5時間	同上	0.12	244	0.78	100
7(*)	無処理	同上	0.26	227	1.81	40
8(*)	30°C × 1時間	同上	0.24	230	1.61	50
9(*)	220°C × 1時間	ベーマイト	—	375	0.20	200以上
10(*)	170°C × 1時間 乾燥状態下	ギブサイト	0.26	227	1.79	40
11	170°C × 10分	ギブサイト	0.20	238	0.81	70
12	170°C × 1時間	同上	0.19	240	0.79	70
13	170°C × 5時間	同上	0.14	239	0.81	80
14(*)	無処理	同上	0.30	224	1.51	50
15	110°C × 1時間	ギブサイト	0.04	241	1.01	60
16	170°C × 10分	同上	0.04	244	0.92	70
17	170°C × 1時間	同上	0.03	242	0.83	70
18	170°C × 5時間	同上	0.03	246	0.81	70
19(*)	無処理	同上	0.05	232	1.75	40
20(*)	170°C × 5時間 乾燥状態下	同上	0.05	231	1.77	40

(*) 比較例

第1表の結果から、本発明の方法によって得られた水酸化アルミニウムは、ベーマイト構造を有しない、耐熱性に優れた耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムであることが理解される。

(発明の効果)

本発明の主たる効果を挙げれば次の通りである。

(1) 本発明方法によって得られる耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムは、耐熱性に優れ、合成樹脂、合成ゴムなどに難燃性を付与するための充填剤として好適である。この耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムを使用して得られる成型体は、過酷な温度条件で使用しても白化およびふくれなどの変形の問題を生じない。

(2) 本発明方法によって得られる耐熱性ギブサイト型水酸化アルミニウムは、実質的にベーマイト型水酸化アルミニウムを含まないので、その光透過性を失うことがない。従って、人造大理石および不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などを用いた電子材料用プリント基板など透明性が要求される分野に使用するのに好適である。

(3) 本発明方法は、操作が簡単で、生産性が高いため、その実施による生産コストの増加は少なく、経済的に有利である。

特許出願人 日本軽金属株式会社

代理人 弁理士 中居雄三

ing 6-2011-2 Poffel
painted circuit board
epoxy resins